Ueber den Dampfdruck und die chemische Konstante von Kohlenoxyd

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Edith von Winning

aus Bromberg

Tag der Promotion: 6. August 1919

26

Referenten: Prof. Dr. **Nernst**
Prof. Dr. **Planck**

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29

Dem Gedächtnis meiner Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Inhalt

	Seite
Einleitung	1
I. Teil. Messung des Dampfdrucks	1
1. Apparatur	1
2. Füllung	9
3. Temperaturbäder	13
4. Temperaturmessung	17
5. Druckmessung	18
6. Resultat	18
II. Teil. Ableitung der Dampfdruckformel	19
III. Teil. Rechnerische Auswertung der Resultate der Messungen.	22
1. Aufstellung von Interpolationsformeln nach der Nernstschen Näherungsausgleichung	22
2. Berechnung thermischer Daten	29
IV Teil. Berechnung der „wahren chemischen Konstanten“.	30
1. Allgemeines über wahre chemische Konstanten	30
2. Zahlenmäßige Berechnung der wahren chemischen Konstanten des Kohlenoxyds	37
Zusammenfassung	41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0047

Einleitung

Ueber den Dampfdruck von Kohlenoxyd lagen bisher nur ältere, nicht sehr genaue Messungen vor und zwar von Ozewski[1] und von Baly und Donnan.[2] Eine genaue Kenntnis des Dampfdrucks in einem möglichst großen Temperaturgebiet ist von großem Interesse, da sie die Berechnung der Verdampfungswärme und der chemischen Konstanten gestattet. Durch die Arbeit von Hermann von Siemens[3] über „Dampfdruckmessung und Thermometrie bei tiefen Temperaturen" ist eine sichere Methode zur Bestimmung des Dampfdrucks gegeben.

Zweck der vorliegengenden Arbeit ist es, die Dampfdrucke von Kohlenoxyd experimentell zu bestimmen, und mit Benutzung der nach der Nernstschen Nährungsgleichung aus den experimentellen Daten gewonnenen Interpolationsformeln die wahre chemische Konstante des Kohlenoxyds zu berechnen.

I. Teil.

Messung des Dampfdruckes.

1. Apparatur.

Als Meßapparat für den Dampfdruck von Kohlenoxyd wurde das in der oben zitierten Arbeit von von Siemens ver-

1. Olzewski, Compte rendu 99, 706, 1884.
2. Baly und Donnan, Journ. of Chem. Soc. 81, 902, 1902.
3. von Siemens, Annalen der Physik, IV 42, 871, 1913.

besserte Dampfdruckthermometer von Stock[4] verwendet. Da der sehr bewährte Apparat unverändert beibehalten wudre, gebe ich die v. Siemenssche Beschreibung:

„Das benutzte Instrument (Fig 1) besteht aus einem

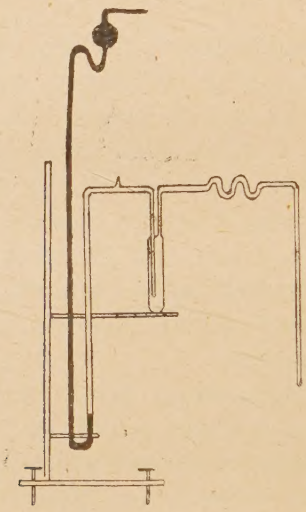


FIG. 1.

geschlossenen Manometer, dessen Vakuumschenkel mit einer Luftfalle versehen ist, um immer wieder ein absolutes Vakuum herstellen zu können. Der andere Schenkel kommuniziert mit einem waschflaschenartigen Gefäß über eine Glasspirale mit dem Kondensationsrohr, einem ca. 40 cm langen, sehr dünnwandigen, unten sorgfältig verblassenen Glasrohr. Das mittlere Gefäß dient dazu, dem Ganzen ein gewisses Volum zu geben und die eingefüllte Substanz zur Befreiung von absorbierten Gasen hin und her zu destillieren. Zwischen diesem Gefäß und dem Manometer befindet sich ein T-Stück, das zum Einfüllen dient und dann abgeschmolzen wird.

4. A. Stock und C. Nielsen, Ber. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft 39, II, 2066, 1906.

Die beiden Manometerschenkel tragen eine Millimeterskala. Das Ganze ist aus Glas in einem Stück angefertigt und wird durch ein kräftiges Stativ mit schwerem Fuß gehalten, welcher auf Stellschrauben ruht. Das Manometer wird mit so viel Quecksilber beschickt, daß im Dampfschenkel noch ein wenig Quecksilber steht, wenn der Vakuumschenkel inkl. Luftfalle ganz gefüllt ist. Vor dem Abschmelzen der Vakuumseite wird das Glas und das Quecksilber durch Erhitzen von Luft und Wasserdampf befreit."

2. Füllung.

Von entscheidender Bedeutung ist die Reindarstellung der zu untersuchenden Substanz. Da es mir sofort gelungen ist, Verunreinigungen auszuschließen, habe ich über deren Einfluß keine Beobachtungen gemacht. Von Siemens schreibt darüber: „Ist die Substanz mit einem schwer kondensierbaren Gase verunreinigt, so strömt bei der Abkühlung das Gas mit dem Dampf an die Flüssigkeitsoberfläche und staut sich hier an. Die Flüssigkeit stezt sich mit dem Partialdruck des Dampfes in dieser Schicht ins Gleichgewicht und man erhält einen zu hohen Druck, der erst in Stunden durch Diffusion auf den Endwert herunterkriecht. Dem läßt sich begegnen, indem man von tieferer Temperatur auf höhere übergeht. Durch die verdampfende Flüssigkeit wird dann das Rohr ausgespühlt, und die Flüssigkeit ist mit ihrem reinen Dampfe in Berührung. . . . Kondensiert sich aber die Verunreinigung mit der Substanz, so ist dies Verfahren nicht mehr anwendbar. Durch Uebergang von einer Temperatur auf eine andere findet eine partielle Fraktionierung statt. Die Verteilung der Verunreinigung in beiden Phasen hängt von der Vorgeschichte ab und die Drucke lassen sich nicht reproduzieren." Aus dem Fehlen dieser Störungen wurde geschlossen, daß keine Verunreinigungen vorhanden waren.

Kohlenoxyd wurde aus konzentrierter Ameisensäure dargestellt, die durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in Wasser und Kohlenoxyd gespalten wird nach der Reaktionsgleichung:

$$HCOOH = H_2O + CO.$$

Die Apparatur zur Darstellung und Füllung des Meßapparates zeigt Fig. 2 von oben.

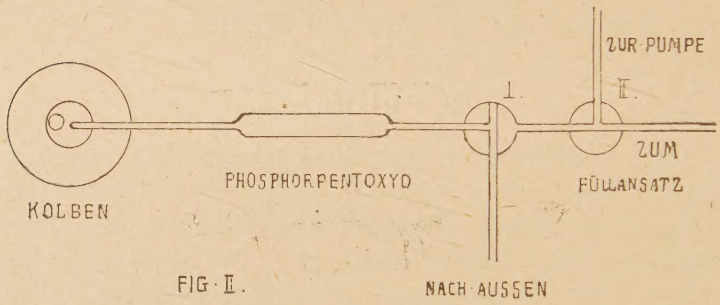


FIG. II.

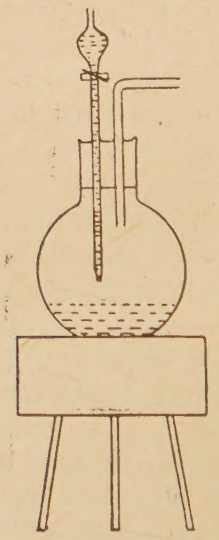


FIG. III.

Die konzentrierte Schwefelsäure befand sich in einem Kolben (Fig. 3) über einem Wasserbad. Durch einen eingeschliffenen Stopfen ragte in den Kolben ein Ableitungsrohr für das entwickelte Gas und das Ausflußrohr eines Tropftrichters, der die konzentrierte Ameisensäure enthielt. Die Ameisensäure tropfte langsam in die Schwefelsäure. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so reguliert, daß die Gasentwickelung die gewünschte Geschwindigkeit hatte. Zu Anfang geht die Reaktion bei Zimmertemperatur vor sich; wenn die Schwefelsäure im Verlaufe der Reaktion verdünnter geworden ist, muß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erwärmen auf dem Wasserbad erhöht werden. Das entstehende Gas wurde durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Alle Verbindungen vom Entwickelungsapparat bis zum Meßapparat, sowie von diesem zur Vakuumpumpe wurden aus gut gereinigten, verschmolzenen Glasröhren hergestellt, um alle Verunreinigungen und Undichtigkeiten durch Gummiverbindungen auszuschließen. Das sich entwickelnde Gas vertrieb zuerst alle Luft aus dem Entwicklungsgefäß und dem Phosphorpentoxydrohr. Hinter dem Phosphorpentoxydrohr befand sich ein Dreiweghahn I, der entweder das Entwicklungsgefäß mit dem Meßapparat verband oder das Kohlenoxyd nach außen ableitete. Zwischen dem Dreiwegehahn I und dem Füllansatz des Meßapparates lag ein Dreiwegehahn II, der eine Verbindung des Meßapparates mit dem Gasentwicklungsapparat oder mit einer Töplerpumpe oder mit beiden gestattete.

Vor Beginn der Füllung wurde der Meßapparat sowie die Verbindung bis zum Hahn I auf weniger als 0,1 mm evakuiert. Dann wurde die Gasentwicklung eingeleitet durch Oeffnen des Hahnes am Tropftrichter des Entwicklungskolbens. Das bei Hahn I austretende Gas wurde in einer Gasbyrette mehrfach auf seine Reinheit untersucht, nachdem es zur Vertreibung der Luft etwa 20 Minuten die Byrette

durchströmt hatte. Die Byrette (Fig. 4) war oben mit

FIG. II.

einem Zweiwegehahn versehen, der entweder das Gas nach außen strömen ließ oder eine Verbindung mit der in einem Gefäß oberhalb das Hahnes befindlichen ammoniakalischen Kupferchlorürlösung herstellte. Diese Lösung absorbiert Kohnenoxyd quantitativ. Die Lösung wird daher infolge des entstehenden Unterdruckes sehr schnell in die Byrette eingesaugt. So lange dabei noch ein Gasraum zurückbleibt, ist das Kohlenoxyd nicht rein. Das beim Durchströmen der Gasbyrette oder, wenn diese ausgeschaltet war, aus dem Ansatzrohr bei dem Hahn I direkt austretende, sehr giftige Gas wurde unter Wasser abgeleitet und die aufsteigenden Gasblasen durch eine kleine Gasflamme entzündet. Nach etwa zweistündiger Entwicklung waren bei zwei aufeinanderfolgenden Gasanalysen nur noch Spuren von nicht absorbiertem Gas vorhanden, die wahrscheinlich von nicht völlig vertriebener Luft aus der Gasbyrette selbst stammten. Darauf wurde der evakuierte Meßapparat durch vorsichtiges Umstellen des Hahnes I mit einer Vorfüllung versehen. Diese wurde zur Entfernung der letzten Spuren von Luft aus dem

Meßapparat nochmals ausgepumpt und eine zweite Füllung vorgenommen. Dadurch erhält man im Meßapparat eine Füllung von ca. 1 Atm. Druck bei Zimmertemperatur. Es ist von Vorteil, soviel Ueberdruck zu haben, daß bei Zimmertemperatur der Vakuumschenkel inkl. Luftfalle mit Quecksilber angefüllt ist, da sonst beim Bewegen des Apparates das schwankende Quecksilber den Vakuumschenkel zerschlagen kann. Ferner müßte man sonst durch Erwärmen der Gaßmasse das Quecksilber erst in die Luftfalle hineintreiben, um sie in Tätigkeit zu setzen. Um die Füllung mit Ueberdruck zu erreichen, wurde so viel Kohlenoxyd kondensiert, daß beim Verdampfen des Kondensats der erforderliche Ueberdruck erreicht wurde. Nachdem genügend Kohlenoxyd übergeströmt war, wurde der Füllansatz des Meßapparats abgeschmolzen.

Ein Kriterium für die Reinheit der Füllungen ist nach S. 9 durch die Messungen selbst gegeben. Es wurde mit drei verschiedenen Füllungen gearbeitet, die keinerlei Abweichungen ergaben.

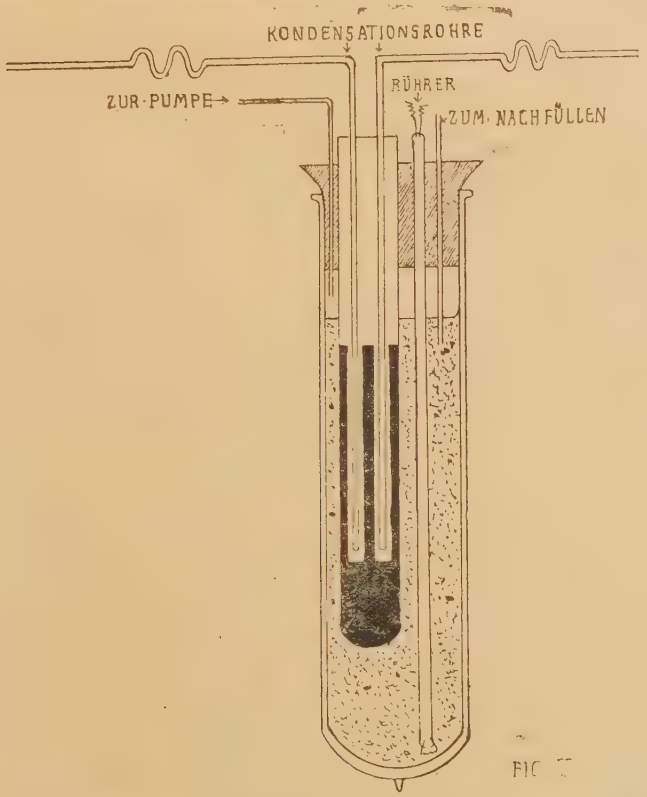
3. Temperaturbäder.

Die Temperaturen, die für die Messungen in Betracht kamen, liegen unterhalb der Siedetemperatur der flüssigen Luft von T = ca. 83°, da Kohlenoxyd bei T = 81,58° siedet. Für das Temperaturgebiet bis etwa 76° wurde flüssige Luft in einem Dewargefäß verwendet, die durch durchperlenden Wasserstoff zugleich gerührt und abgekühlt wurde. Flüssige Luft wird durch den durchgeleiteten Wasserstoff zu rascher Verdunstung angeregt und kühlt sich dabei ab. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen, mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und durch ein Glasrohr auf den Boden des Dewargefäßes geleitet. Die Stärke des Wasserstoffstromes bedingt den Grad der Abkühlung, so daß durch diese Methode das ganze Temperaturgebiet

erschlossen ist. Das Kondensationsrohr des Meßapparates befand sich bei dieser Anordnung direkt in der flüssigen Luft. Für tiefere Temperaturen mußte die flüssige Luft abgepumpt werden. Dem verringerten Druck über der Flüssigkeit entspricht eine niedrigere Siedetemperatur. Dadurch siedet die Flüssigkeit heftiger und kühlt sich dabei ab, bis bei der zu dem herrschenden Druck gehörigen Siedetemperatur ein stationärer Zustand eintritt. Zu jedem Wirkungsgrad der Pumpe gehört also eine bestimmte Temperatur, die sich allmählich einstellt. Bei Abkühlungen um 20^0 dauerte es bei der benutzten Apparatur etwa $1^1/_2$ Stunde, bis Temperaturkonstanz eingetreten war. Die Regulierung der Temperatur geschieht dadurch, daß der zur Pumpe führende Vakuumschlauch durch einen Quetschhahn mehr oder weniger abgeklemmt wird. Es wurde eine rotierende Oelpumpe benutzt, da diese eine genügende Kapazität besitzt.

Bei dieser Versuchsanordnung aknn das Kondensationsrohr nicht direkt mit der flüssigen Luft in Verbindung gebracht werden, da es viel zu zerbrechlich ist, um gasdicht in das Evakuierungsgefäß eingeführt zu werden. Es wurde daher der von Siemenssche Apparat mit einigen Aenderungen benutzt. Der Apparat (Fig. 5) bestand aus einem Dewargefäß von 40 cm Höhe und 5,5 cm lichter Weite, das durch einen Gummistopfen abgeschlossen war. Durch diesen ragte ein 40 cm langes reagensglasartiges Rohr aus Jenenser Glas von 3 cm lichter Weite, das einen Bleiblock mit 2 eingeschmolzenen Stahlröhren enthielt. Der Gummistopfen war ferner durchsetzt von 2 Glasröhren zum Einfüllen und Abpumpen der flüssigen Luft. An Stelle des von von Siemens benutzten Schraubenrührers wurde ein elektrischer Rührer (Fig. 6) benutzt, der sich sehr bewährt hat. Er wurde von Dr. Eggert vorgeschlagen und von mir durchgearbeitet. Durch den Gummistopfen wurde ein oben

und unten geschlossenes Glasrohr eingeführt, das zwei gegeneinander isolierte Drähte enthielt, die oben und unten zu eingeschmolzenen Zuleitungsdrähten führten. Unten wurde eine feine Spirale von Kruppindraht eingelötet. Die Spirale befand sich dicht über dem Boden des Gefäßes. Als Material ist jeder Draht brauchbar, der genügenden Widerstand hat und nicht durchschmilzt. Diese Gefahr ist jedoch in der flüssigen Luft nicht groß. An den Rührer wurden über einen Vorschaltwiderstand 6 — 10 Volt Spannung an-



gelegt. Die Stromstärke wurde so reguliert, daß infolge der Jouleschen Wärme an der Spirale ein regelmäßiger Strom von Gasblasen aufstieg. Je tiefer die Temperatur war, desto

FIG. VI

stärker mußte geheizt werden. Bei den tiefsten erreichten Temperaturen betrug die Stromstärke etwa 1 Ampère. Die aufsteigenden Gasblasen rühren die Flüssigkeit gut durch und verhindern eine Ueberhitzung der flüssigen Luft. Der Vorteil des hier beschriebenen Rührers gegenüber dem Schraubenrührer liegt darin, daß er fest in dem Gummistopfen sitzt, also leicht abzudichten ist, während bei dem Schraubenführer eine rotierende Achse gegen das Vakuum abzudichten ist, was besonders wegen der Gefahr des Einfrierens bei den benutzten tiefen Temperaturen sehr unbequem ist.

Die von von Siemens empfohlene Umspülung der Kondensationsrohre mit Wasserstoff zur Verhinderung der Kondensation der Außenluft bewährte sich weniger gut; es wurde viel größere Temperaturkonstanz mit einem Bade von flüssiger Luft erzielt, da gerade der eingeleitete Wasserstoff Temperaturschwankungen hervorrief, während die flüssige Luft keine Störungen verursachte.

Da es infolge der Kriegsverhältnisse nicht möglich war, flüssigen Stickstoff zu bekommen oder flüssigen Wasserstoff herzustellen, konnten nur Temperaturen bis 60,4° erreicht werden, gerade bis zu der Temperatur, bei der Eucken einen Umwandlungspunkt des Kohlenoxyds gefunden hat.

4. Temperaturmessung.

Zur Temperaturmessung wurden die Original-Dampfdruckthermometer von von Siemens für Sauerstoff und Stickstoff benutzt, die also dem Meßapparat vollkommen gleich gebaut waren. Es wurden die Drucke am Kohlenoxydapparat und am Sauerstoff- bzw. Stickstoffapparat gemessen und aus diesen die Temperaturen ermittelt. Sauerstoff hat einen kleineren, Stickstoff einen größeren Druck als Kohlenoxyd. Die Messung gegen Stickstoff ist daher genauer, aber nur im unteren Teil des Temperaturintervalls anwendbar. Im oberen Teil wurde daher gegen Sauerstoff gemessen. Im mittleren Teil ist teils Sauerstoff, teils Stickstoff benutzt worden, wobei sich eine vollkommene Uebereinstimmung ergab.

Die Anwendung vollkommen gleichartiger Apparate zur Druck- und Temperaturbestimmung ist von großem Vorteil, da sich dadurch die Fehlerquellen verringern. Beide Apparate reagieren gleichmäßig auf Temperaturschwankungen. Auch würden sich Fehler des zur Druckmessung benutzten Kathetometers fast völlig eleminieren.

Die Bestimmung der Temperatur aus dem Druck erfolgte nach den von Siemensschen Gleichungen:

$$\log p_{O_2} = -\frac{399}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}01292T + 5{,}0527 \Big]_{57{,}37^0}^{90{,}18^0}$$

$$\log p_{N_2\ \text{flüssig}} = -\frac{323{,}5}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}01250\,T + 4{,}7306 \Big]_{63{,}17}^{80{,}39}$$

Die Zahlen an den Klammern geben den Gültigkeitsbereich der Formeln an. Da die Gleichungen sich nicht nach der Temperatur auflösen lassen, mußte der Temperaturwert durch Ausprobieren gefunden werden. Dazu wurde nach den von Siemensschen Gleichungen eine genaue Kurve gezeichnet, daraus ein angenäherter Wert entnommen, in die Gleichung eingesetzt und so lange korrigiert, bis Uebereinstimmung vorhanden war.

5. Druckmessung.

Die Dampfdruckthermometer mit Kohlenoxyd- und Stickstoff- bezw. Sauerstoffüllung wurden so aufgestellt, daß bei Messung mit dem einfachen Bad von flüssiger Luft die Kondensationsrohre möglichst dicht beieinander gleich tief in die flüssige Luft eintauchten. Bei Anwendung der Vorrichtung zum Abpumpen der flüssigen Luft wurden die Kondensationsrohre in die in den Bleiblock eingelassenen Stahlröhren gesenkt. Größere Drucke wurden direkt an den an den Apparaten angebrachten Skalen abgelesen, kleinere an einem Kathetometer. Die Ablesungen wurden vorgenommen, wenn möglichste Temperaturkonstanz eingetreten war. Es wurde mit der Ablesung begonnen, wenn die Abnahme des Drucks sehr langsam geworden war und die Messung solange fortgesetzt, bis wieder eine Steigerung des Druckes eintrat. Auf diese Weise waren die genauesten Messungen zu erzielen. Die Drucke wurden an beiden Apparaten abwechselnd abgelesen. Jede Ablesung dauerte eine Minute, so daß der Zeitraum zwischen zwei Ablesungen an demselben Apparat 2 Minuten betrug. Die gut übereinstimmenden Werte einer solchen Serie von Messungen wurden dann zum Mittel vereint.

6. Resultat.

Die experimentellen Daten wurden nach der Nernst-

schen Näherungsgleichung ausgewertet und sind im 3. Teil zugleich mit den berechneten Werten mitgeteilt.

II. Teil.

Ableitung der Dampfdruckformel

Bedeutet v das Molvolumen des Dampfes unter dem Drucke p, v′ das Molvolumen der Flüssigkeit, so wird bei der Verdampfung eines Mols einer beliebigen Flüssigkeit in dem Volumen $(v - v')$ die äußere Arbeit

$$(1)\quad A = p\,(v - v')$$

geleistet. Ist der Druck p klein, so verschwindet das Volumen der Flüssigkeit gegen das des Dampfes. Im selben Fall gilt auch die allgemeine Gasgleichung:

$$p \cdot v = RT.$$

Dann wird also $A = RT$.

Während der Verdampfung wird eine bestimmte Wärmemenge aufgenommen, nämlich die molekulare Verdampfungswärme λ

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist die Abnahme der Gesamtenergie U gleich der geleisteten äußeren Arbeit A vermindert um die aufgenommene Wärmemenge. Also wird:

$$U = pv - \lambda = RT - \lambda$$

und

$$(2)\quad \frac{dU}{dT} = R - \frac{d\lambda}{dT}.$$

$\frac{dU}{dT}$ bedeutet ganz allgemein den Temperaturkoeffizienten der Wärmetönungen. Bezeichnen c und c′ die Wärme-

kapazitäten eines Systems vor und nach einer Veränderung, so ist

$$(3) \quad \frac{dU}{dT} = c - c'.$$

Wendet man Gleichung 3 auf den Vorgang der Verdampfung an, so ist c die Wärmekapazität eines Mols der Flüssigkeit; für c' ist die Molekularwärme des Dampfes bei konstantem Volumen C_v zu setzen. Es ist die Molekularwärme bei konstantem Volumen zu nehmen, da nur im Falle konstanten Volumens die Verdampfung ohne Leistung äußerer Arbeit geschieht, was bei Ableitung von Gleichung 2 vorausgesetzt war. Gleichung 3 nimmt also im vorliegenden Fall die Form an:

$$\frac{dU}{dT} = c - C_v.$$

Durch Kombination mit 1 erhält man:

$$(4) \quad R - \frac{d\lambda}{dT} = c - C_v.$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik besteht eine Beziehung zwischen den Molekularwärmen bei konstantem Druck C_p und bei konstantem Volumen C_v. Erwärmt man ein Mol eines Gases bei konstantem Druck um ein Grad, so werden C_p cal. verbraucht. Da das Gas sich ausdehnt, leistet es Arbeit gegen den äußeren Druck p. Die Volumenzunahme beträgt v, T, also die Arbeit pv/T. Bei Erwärmung um 1° bei konstantem Volumen sind C_v cal. erforderlich. Hierbei wird keine äußere Arbeit geleistet. Nach dem Prinzip von der Erhaltung der Energie ist

$$(5) \quad C_p - R = C_v.$$

Setzt man aus 5 den Wert für R in 4 ein, so erhält man:

$$(6) \quad \frac{d\lambda}{dT} = C_p - c.$$

Diese Gleichung gibt integriert:

$$(7) \quad \lambda = \lambda_o + \int_0^T (C_p - c)\, dT,$$

wobei λ die molekulare Verdampfungswärme im absoluten Nullpunkt ist.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik läßt sich eine Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und der Aenderung des Dampfdrucks mit der Temperatur ableiten. Nach 1 ist:

$$A = p\ (v - v'),$$

also:

$$\frac{dA}{dT} = (v - v')\ \frac{dp}{dT}.$$

Ohne Vernachlässigung von v' wird an Stelle der auf S. 14 abgeleiteten Gleichung:

$$U = p\ (v - v') - \lambda.$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Grundgleichung:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

ergibt sich:

$$(8) \quad \lambda = T\ \frac{dp}{dT} (v - v').$$

Diese Gleichung wurde von Clausius abgeleitet.

Vernachlässigt man wieder v' gegen v und setzt $p \cdot v = R \cdot T$, so wird:

$$\lambda = \frac{RT^2}{p}\ \frac{dp}{dT}$$

oder

$$(9)\quad \lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \text{ (Gleichung von Clausius-Clapeyron)}$$

Durch Kombination von 9 mit 7 ergibt sich:

$$\ln p = -\frac{\lambda_o}{RT} + \frac{1}{R}\int_o^T \frac{dT}{T^2}\int_o^T (C_p - c)\, dT + i.$$

In dekadischen Logarithmen heißt die Gleichung:

$$(10)\quad \log p = -\frac{\lambda_o}{4{,}571\, T} + \frac{1}{4{,}571}\int_o^T \frac{dT}{T^2}\int_o^T (C_p - c)\, dT + C$$

III. Teil.

Rechnerische Auswertung der Resultate der Messungen.

1. Aufstellung von Interpolationsformeln nach der Nernstschen Nährungsgleichung.

Zur Berechnung der Dampfdruckkurve wurde, wie auch von v. Siemens, die Nernstsche Näherungsgleichung[5] benutzt. Dieselbe lautet:

$$(11)\quad \log p = -\frac{\lambda_o}{4{,}571\, T} + 1{,}75 \log T - \frac{\varepsilon}{4{,}571}\, T + C'$$

---

5. Nernst, Die theoretischen und praktischen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.

oder durch Einbeziehung der Zahlenfaktoren in die Konstanten:

$$(12) \quad \log p = -\frac{A}{T} + 1{,}75 \log T - BT + C',$$

so daß wird:

$$\lambda_o = 4{,}571\, A, \qquad \varepsilon = 4{,}571\, B$$

Die „konventionelle chemische Konstante" C′ müßte nach dem Nernstschen Wärmesatz für den flüssigen und den festen Zustand dieselbe sein, doch ergab sich stets im mittleren Temperaturgebiet des festen Zustandes ein etwas zu großer Wert, wenn im übrigen Gebiet Uebereinstimmung herrschte. Der geringe Uebelstand ist nur durch Wahl verschiedener chemischer Konstanten für beide Zustände zu beseitigen. Die Tatsache der Unstimmigkeit ist durch die Natur der Gleichung als Näherungsgleichung leicht zu erklären und beeinträchtigt ihre Anwendbarkeit als solche in keiner Weise.

Da es sich im vorliegenden Fall hauptsächlich um Aufstellung guter Interpolationsformeln für den Dampfdruck von Kohlenoxyd handelte, wurden zwei verschiedene C′-Werte für den flüssigen und festen Zustand gewählt.

Die Auswertung der im ersten Teil beschriebenen Messungen ergab die Gleichungen:

$$(14) \quad \log p_{fl.} = -\frac{362{,}39}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}014569\, T + 5{,}166 \Big|_{67{,}3}^{84{,}6}$$

$$(15) \quad \log p_{fest} = -\frac{528{,}65}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}042102 T + 9{,}481 \Big|_{60{,}4}^{67{,}3}$$

Der Siedepunkt ergibt sich zu $81{,}58^0$ in guter Uebereinstimmung mit Baly und Donnan, die $81{,}8^0$ fanden, während Olzewski 83^0 angibt. Die berechneten Werte erga-

ben im flüssigen Zustand eine sehr gute Uebereinstimmung mit den gefundenen, im festen Zustand war die Uebereinstimmung nicht ganz so gut, was durch die größere Schwierigkeit der Messungen bei tieferen Temperaturen und kleineren Drucken zu erklären ist. Die vorliegenden Gleichungen beziehen sich auf Druckangaben in Millimetern. Die Resultate der Messungen und Rechnungen sind zusammengestellt in den folgenden Tabellen:

Tabelle 1 (CO fest)

	T	p gefunden mm	p berechnet mm	p (gef—ber) mm	p (gef—ber) in %
	60,397	19,976	20,057	— 0,081	— 0,41
	603	21,246	21,169	+ 0,075	+ 0,38
	605	21,067	21,182	— 0,115	+ 0,54
	662	21,655	21,499	+ 0,156	+ 0,73
	677	21,527	21,584	— 0,057	— 0,26
	712	21,927	21,781	+ 0,146	+ 0,67
	931	23,230	23,065	+ 0,165	+ 0,71
	984	23,574	23,385	+ 0,189	+ 0,81
	989	23,617	23,414	+ 0,203	+ 0,87
	61,128	24,489	24,270	+ 0,219	+ 0,90
	787	28,927	28,689	+ 0,238	+ 0,83
	62,296	32,766	32,539	+ 0,227	+ 0,70
	406	33,818	33,297	+ 0,521	+ 1,57
**	455	34,298	33,751	+ 0,547	+ 1,62
	796	36,902	36,278	+ 0,624	+ 1,72
	886	37,705	37,528	+ 0,177	+ 0,47
	63,043	39,221	38,961	+ 0,260	+ 0,67
**	045	39,339	38,980	+ 0,359	+ 0,90
	113	39,990	39,608	+ 0,382	+ 0,90
	352	42,258	41,899	+ 0,359	+ 0,85
	368	42,386	42,056	+ 0,330	+ 0,78

* bedeutet 1. Füllung. ** 2. Füllung, ohne Sternchen 3. Füllung.

T	p gefunden mm	p berechnet mm	p (gef—ber) mm	p (gef—ber) in %
63,509	43,788	43,460	+ 0,323	+ 0,75
597	43,795	44,353	— 0,558	— 1,26
598	44,619	44,364	+ 0,255	+ 0,57
64,018	49,087	48,854	+ 0,233	+ 0,48
040	48,475	49,102	— 0,627	— 1,28
048	49,465	49,189	+ 0,276	+ 0,56
420	54,180	53,491	+ 0,689	+ 1,29
469	53,710	54,080	— 0,370	— 0,69
536	54,780	54,887	— 0,107	— 0,20
756	57,484	57,630	— 0,146	— 0,25
832	58,211	58,602	— 0,391	— 0,66
65,319	64,661	65,155	— 0,494	— 0,76
** 378	66,033	65,977	+ 0,056	+ 0,08
66,370	81,755	81,285	+ 0,530	+ 0,65
568	84,755	84,563	+ 0,192	+ 0,23
686	86,046	86,700	— 0,654	— 0,75
715	87,851	87,199	+ 0,662	+ 0,76
67,086	93,890	93,957	— 0,067	— 0,07
145	94,548	95,069	— 0,521	— 0,55
211	97,720	96,334	+ 1,386	+ 1,44
300	—	98,040	—	—

Tabelle 2 (CO flüssig)

67,300	—	100,00	—	—
440	100,317	102,46	— 2,14	— 2,1
614	104,17	105,69	— 1,52	— 1,42
* 68,057	114,075	114,075	± 0	± 0
122	115,19	115,36	— 0,17	— 0,15
207	116,40	117,05	— 0,65	— 0,56
369	120,95	120,35	+ 0,60	+ 0,50
506	122,74	123,19	— 0,45	— 0,37
581	123,987	124,76	— 0,77	— 0,62
784	128,80	129,11	— 0,31	— 0,24

	T	p gefunden mm	p berechnet mm	p (gef.—ber) mm	p (gef—ber) in %
	69,693	151,27	150,10	+ 1,17	+ 0,78
	70,096	160,344	159,90	+ 0,44	+ 0,28
	186	161,638	162,61	— 0,97	— 0,60
	811	180,34	179,64	+ 0,70	+ 0,39
	818	179,78	179,77	+ 0,01	+ 0,006
	71,387	197,63	196,50	+ 1,13	+ 0,57
	518	201,48	200,52	+ 0,96	+ 0,48
	72,058	218,91	217,77	+ 1,14	+ 0,52
	165	222,56	221,33	+ 1,23	+ 0,56
	276	225,31	225,04	+ 0,27	+ 0,12
	283	226,40	225,29	+ 1,11	+ 0,49
	848	244,73	245,08	— 0,35	— 0,14
**	73,167	257,53	256,84	+ 0,69	+ 0,27
	394	267,38	265,47	+ 1,91	+ 0,72
**	74,513	311,95	311,44	+ 0,51	+ 0,16
*	708	318,65	320,04	— 1,39	— 0,43
	764	321,40	322,56	— 1,16	— 0,36
**	75,134	340,45	339,49	+ 0,96	+ 0,28
	191	341,44	342,19	— 0,75	— 0,22
	75,431	354,94	353,61	+ 1,33	+ 0,38
**	447	354,98	354,36	+ 0,62	+ 0,17
**	708	366,41	367,17	— 0,76	— 0,21
	711	366,94	367,30	— 0,36	— 0,09
	815	372,12	372,49	— 0,37	— 0,09
	826	373,16	373,02	+ 0,14	+ 0,02
	76,041	384,17	383,95	+ 0,22	+ 0,06
*	067	383,88	385,29	— 1,41	— 0,37
	400	402,96	402,74	+ 0,22	+ 0,05
	431	404,54	404,39	+ 0,15	+ 0,04
**	727	421,71	420,46	+ 1,25	+ 0,30
	77,177	446,56	445,82	+ 0,74	+ 0,16

	T	p gefunden mm	p berechnet mm	p (gef—ber) mm	p (gef—ber) in %
	77,307	454,36	453,35	+ 1,01	+ 0,22
	346	454,34	455,62	— 1,28	— 0,28
	381	459,61	457,69	+ 1,92	+ 0,42
	546	469,43	467,43	+ 2,00	+ 0,43
**	596	469,12	470,42	— 1,30	— 0,28
	675	475,01	475,21	— 0,20	— 0,04
	845	486,69	485,59	+ 1,10	+ 0,23
**	78,066	499,98	499,29	+ 0,69	+ 0,14
	122	503,77	502,83	+ 0,94	+ 0,19
	465	525,94	526,73	— 0,79	— 0,15
	79,044	562,85	563,65	— 0,80	— 0,14
	049	562,9	564,00	— 1,1	— 0,20
	118	569,66	568,85	+ 0,81	+ 0,14
	125	570,11	569,26	+ 0,85	+ 0,14
	224	577,78	576,13	+ 1,65	+ 0,29
*	792	617,14	616,95	+ 0,19	+ 0,03
	818	621,36	618,87	+ 2,49	+ 0,40
	930	628,89	627,21	+ 1,68	+ 0,27
	959	630,86	629,32	+ 1,54	+ 0,25
**	79,996	632,65	632,15	+ 0,50	+ 0,08
	80,310	656,57	655,99	+ 0,58	+ 0,09
*	322	656,38	656,93	— 0,55	— 0,08
	574	677,29	676,60	+ 0,69	+ 0,10
	633	681,66	681,33	+ 0,33	+ 0,05
	760	692,78	691,43	+ 1,35	+ 0,20
**	861	702,30	699,58	+ 2,72	+ 0,39
	81,057	710,94	715,57	— 4,63	— 0,65
*	154	725,3	722,72	+ 2,58	+ 0,36
*	317	739,39	737,17	+ 2,22	+ 0,30
	565	759,10	758,33	+ 0,77	+ 0,10
	690	770,85	769,13	+ 1,72	+ 0,22

T	p gefunden mm	p berechnet mm	p (gef—ber) mm	p (gef—ber) in %
** 82,192	818,66	813,67	+ 4,99	+ 0,61
* 83,914	984,90	980,82	+ 4,08	+ 0,42
84,639	1060,89	1058,3	+ 2,59	+ 0,24

Tabelle 3.

Berechnete Werte für alle ganzen Grade zur Benutzung des Dampfdruckapparates als Thermometer.

T	p in mm	log p (in mm)
60,5		
61	23,482	1,37074
62	30,253	1,48076
63	38,561	1,58615
64	48,654	1,68712
65	60,798	1,78389
66	75,270	1,87662
67	92,359	1,96548
67,3	98,040	1,99140
67,3	100,00	2,00000
68	112,96	2,05293
69	133,87	2,12668
70	157,80	2,19810
71	185,02	2,26722
72	215,85	2,33416
73	250,63	2,39903
74	289,65	2,46188
75	333,30	2,52283
76	381,85	2,58189
77	435,70	2,63919
78	495,18	2,69476
79	560,65	2,74869

T	p in mm	log p mm
80	632,44	2,80102
81	710,91	2,85181
82	796,40	2,90113
83	889,22	2,94901

2. Berechnung thermischer Daten.

Aus den Konstanten der Gleichung 12 ist die molekulare Verdampfungswärme für jede Temperatur im Gültigkeitsbereich der Interpolationsformeln zu berechnen. Es ist nach Nernst:

$$\lambda = (4{,}571\ A + 3{,}48 \log T - 4{,}571\ BT^2)\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right),$$

oder:

$$(16)\quad \lambda = 4{,}571\ (A + 0{,}76\ T - BT^2)\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right).$$

Der kritische Druck π_0 beträgt für Kohlenoxyd 35,7 Atm.

Für den Siedepunkt berechnet sich λ zu:

$$\lambda_{81{,}58} = 1454{,}9 \text{ cal.}$$

Eucken[6] fand experimentell $\lambda = 1414$ cal.

Dieser Wert ist aber, wie er selbst bemerkt, zu klein, so daß die Uebereinstimmung bei 2,8 % Unterschied genügend ist.

Eucken bestimmt den Schmelzpunkt zu 67,3°, die molekulare Schmelzwärme zu 244,1 cal.

Sowohl im flüssigen wie im festen Zustande sind die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten in der Umgebung des Schmelzpunktes am größten, so

6. Eucken, Verhandlungen d. deutsch. Phys. Ges. 18, 4, 1916.

daß die Bestimmung des Schmelpunktes aus den Interpolationsgleichungen unsicher ist. Es wurde daher für die weitere Rechnung der von Eucken gemessene Wert beibehalten. Die Verdampfungswärmen im Schmelzpunkt ergaben sich zu:

$$\lambda_{fl.} = 1582{,}8 \text{ cal.}, \quad \lambda_{fest} = 1772{,}0 \text{ cal.},$$

also die Schmelzwärme zu 1772,0 — 1582,8 = 189,2 cal. Dies bedeutet einen Unterschied von 15,6 %, der einen Fehler von 1,76 % in den Verdampfungswärmen entsprechen würde. Dieser verteilt sich auf zwei Werte, so daß der Unterschied in den Schmelzwärmen durch die Unsicherheit der Werte in der Umgebung des Schmelzpunktes hinreichend erklärt wird.

IV. Teil.

Berechnung der „wahren chemischen Konstanten".

1. Allgemeines über „wahre chemische Konstanten".

Als „wahre chemische Konstante" wird die Integrationskonstante C der theoretischen Dampfdruckformel Gleichung 10 bezeichnet:

$$(10) \quad \log p = \frac{-\lambda_0}{4{,}571\,T} + \frac{1}{4{,}751} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - c)\, dT + C.$$

Um aus dieser Gleichung C zu berechnen, muß bekannt sein: der Druck bei irgend einer Temperatur, die molekulare Verdampfungswärme im absoluten Nullpunkt λ_0 und das Doppelintegral über die Molekularwärmen. Der Druck ist aus den Messungen bekannt; λ_0 läßt sich nach Gleichung 7:

$$(7)\quad \lambda = \lambda_0 + \int_0^T (C_p - c)\, dT$$

aus der Verdampfungswärme in irgend einem Temperaturpunkt berechnen, wenn das Integral über die Molekularwärme bekannt ist. Die Verdampfungswärme im Siedepunkt ist bekannt nach S. 29.

Die Molekularwärme eines Gases ergibt sich aus der Energie der fortschreitenden und inneren Bewegung der Moleküle.

Ist M das Molekulargewicht und u^2 das mittlere Ge-schwindigkeitsquadrat, so ist nach der kinetischen Gastheorie die Energie der fortschreitenden Bewegung:

$$\frac{M}{2} u^2.$$

Bezeichnet man die Zunahme der inneren Bewegung pro Grad Temperaturerhöhung mit E, so wird:

$$C_v = \frac{1}{2} \frac{M u^2}{T} + E$$

$$\text{und } C_p = \frac{1}{2} \frac{M u^2}{T} + E + \frac{1}{3} \frac{M u^2}{T},$$

$$\text{wobei } \frac{1}{3} \frac{M u^2}{T} = \frac{p v}{T} = R$$

der Betrag der geleisteten äußeren Arbeit ist.

Durch Einsetzen von R wird:

$$(17)\quad \begin{cases} C_v = \frac{3}{2} R + E, \\ C_p = \frac{5}{2} R + E. \end{cases}$$

Die innere Energie entsteht durch Rotation der Moleküle und durch Schwingungen der Atome im Molekül. Einatomige Moleküle haben keine innere Energie, da Schwingungen ausgeschlossen sind und die Rotation keinen Energiebetrag liefern kann. Bei dem kleinen Radius des Atoms wäre eine zu hohe Frequenz nötig. Für einatomige Moleküle ist daher:

$$C_v = \frac{3}{2} R,$$

$$C_p = \frac{5}{2} R,$$

und es wird:

$$\lambda = \lambda_0 + 2{,}5\,RT - \int_0^T c\,dT,$$

und:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2{,}5 \ln T - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c\,dT + i.$$

Die Bewegung eines einatomigen Moleküls kann durch drei räumliche Koordinaten bestimmt werden, es besitzt also drei Freiheitsgrade. Der gesamte Energieinhalt betägt:

$$C_v = \frac{3}{2} RT,$$

also pro Freiheitsgrad

$$\frac{1}{2} RT.$$

Die Theorie der Freiheitsgrade nimmt nun an, daß dies Verhalten allgemein ist.

Ein starres zweiatomiges Molekül, d. h. ein solches, in dem die Atome keine Schwingungen ausführen, hat 5 Freiheitsgrade, drei der translatorischen und zwei de rotatorischen Bewegungen, da die Rotation um die Längsachse wegen des zu kleinen Radius keinen Energiebetrag liefern kann. Nach der Theorie der Freiheitsgrade würde also für starre zweiatomige Gase sein:

$$C_v = \frac{5}{2} R,$$

$$C_p = \frac{7}{2} R,$$

also:

$$\lambda = \lambda_0 + 3{,}5\,RT - \int_0^T C_p dT$$

und:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 3{,}5 \ln T - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c dT + i.$$

Für dreiatomige starre Moleküle ergeben sich 6 Freiheitsgrade, also:

$$C_v = \frac{6}{2} R,$$

$$C_p = \frac{8}{2} R.$$

Diese Folgerungen der Theorie der Freiheitsgrade sind jedoch mit den experimentellen Ergebnissen unvereinbar, denn es ergibt sich ein Anstieg der Molekulatwärmen mit der Temperatur. Diese Tatsache ist zu erklären durch die von

Planck 1900 aufgestellte Quantentheorie. Nernst[7] hat darauf hingewiesen, daß die für Schwingungen aufgestellte Theorie auch auf Rotation von Massen anzuwenden ist. Nach der Quantentheorie kann Energie nur in ganzen Vielfachen eines Elementarquantums $\varepsilon = h\nu$ aufgenommen werden, wobei h eine universale Konstante, ν die Schwingungszahl des Atoms ist. Auf Grund dieser Theorie fand Einstein die Formel:

$$\frac{dW}{dT} = 3\,R\,\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}$$

wobei W die gesamte Energie eines Grammatoms ist, also $\frac{dW}{dT}$ die Atomwärme.

Die Formel gibt im wesentlichen den Verlauf der Atomwärme wieder, doch besteht keine quantitative Uebereinstimmung mit dem Experiment.

Nernst und Lindemann gaben in der zitierten Arbeit in guter Uebereinstimmung mit dem Experiment die veränderte Formel:

$$\frac{dW}{dT} = C_v = \frac{3}{2}\,R\left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2}\right]$$

7. Nernst, Zeitschrf. f. Elektrochemie 17, 270, 1911 und Nernst und Lindemann, ibid. 18, 817, 1911.

Es treten hier zwei ν-Werte auf, von denen der eine doppelt so groß ist wie der andere.

1912 hat Debeye diese Gleichung durch eine andere ersetzt, die mit einem Spektrum von ν-Werten rechnet.

Mit Benutzung der Debeyeschen Funktion hat Hildegard Miething[8] die Molekularwärmen, sowie den Energie- und Arbeitsinhalt fester und flüssiger Stoffe berechnet. Die Tabelle für Kohlenoxyd ist zur Berechnung der chemischen Konstanten benutzt worden.

Wahrscheinlich tritt für ganz tiefe Temperaturen auch ein Abfall der Energie der translatorischen Bewegung ein, der natürlich unsere Rechnungen nicht beeinflußt.

Für zweiatomige Moleküle ergibt sich dann folgender Verlauf der Molekularwärmen:

Bei ganz tiefen Temperaturen Anstieg bis zum Wert:

$$C_p = \frac{5}{2} R.$$

Das Gas hat dann den „einatomigen Zustand" erreicht, in dem nur translatorische Bewegung besteht. Bei höheren Temperaturen tritt rotatorische Bewegung hinzu bis

$$C_p = \frac{7}{2} R$$

geworden ist.

Bei noch höheren Temperaturen tritt noch Schwingungsenergie hinzu.

Im starren, d. h. schwingungsfreien zweiatomigen Zustand kann also C_p zerlegt werden in die Molekularwärme

8. Miething, erscheint demnächst in den Abhandlungen der Bunsengesellschaft.

durch translatorische Bewegung C_{p_t} und die durch rotatorische Bewegung C_{p_r}. Also ist:

$$(18) \quad C_p = C_{p_t} + C_{p_r}.$$

C_{p_r} ist dann eine Temperaturfunktion, während ist:

$$C_{p_t} = \frac{5}{2} R.$$

Nach 7 ist dann

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T (C_{p_t} + C_{p_r} - c)\, dT,$$

oder

$$(19) \quad \lambda = \lambda_0 + \frac{5}{2} RT + \int_0^T (C_{p_r} - c)\, dT,$$

und

$$(20) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2{,}5 \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{p_r} - c)\, dT + i.$$

Im sogenannten „normalen Zustand", in dem das Molekül die volle Rotationsenergie, aber noch keine Schwingungenergie besitzt, ist

$$C_p = \frac{7}{2} R,$$

also:

$$(21) \quad \lambda = \lambda_0' + \frac{7}{2} RT - \int_0^T c\, dT,$$

und:

$$(22) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0'}{RT} + 3{,}5 \ln T - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c\, dT + i'.$$

Dieser Zustand sei erreicht für $T = T'$. Dann muß für diese Temperatur 19 in 21 und 20 in 22 übergeben.

Also wird:

$$\lambda_0' + RT' = \lambda_0 + \int_0^{T'} C_{p_r} dT.$$

$\int_0^{T'} C_{p_r} dT$ ist konstant und sei gleich E'. Dann ist.

$$\lambda'_0 = \lambda_0 + E' - RT'.$$

Ferner ist:

$$i' = \frac{1}{R} \int_0^{T'} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T'} C_{p_r} dT + \frac{E'}{RT'} - \ln T' - 1 + i.$$

Der Ausdruck ist konstant, wenn T' hoch genug gewählt wird.

Bei Anwendung dekadischer Logarithmen geht 22 über in:

$$(23)\ \log p = -\frac{\lambda_0}{4.571\,T} + 3{,}5 \log T - \frac{1}{4.571} \int_0^{T} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T} c\,dT + C$$

wobei wieder λ_0 an Stelle von λ_0' gesetzt ist.

Die so bestimmte Konstante C wird die „wahre chemische Konstante im normalen Zustand" genannt.

2. Zahlenmäßige Berechnung der wahren chemischen Konstanten des Kohlenoxyds.

Amélie Langen[9] hat für einige mehratomige Gase diese Konstante bestimmt. Die Berechnung für Kohlenoxyd war unsicher, da über den Dampfdruck keine genauen Messungen

9. A. Langen, Berechnung chemischer Konstanten mehratomiger Gase, Zeitschr. f. Elektrochemie, 25, 25, 1919.

vorlagen. Die Berechnung mußte daher für den Siedepunkt angesetzt werden, weil dieser Wert am sichersten war. Dadurch wird die Genauigkeit der Rechnung beeinträchtigt. Außerdem waren die Werte der Siedetemperatur und der Verdampfungswärme im Siedepunkt ungenau. Trotzdem hat sich eine sehr gute Uebereinstimmung ergeben.

Alle zur Berechnung notwendigen Daten sind vorhanden. Eucken hat in der S. 29 zitierten Arbeit die Umwandlungs-, Schmelz- und Verdampfungswärmen gemessen. Er fand einen Umwandlungspunkt bei 60,4°. Die Daten sind:

Umwandlungswärme $u = 144{,}1$ cal. 60,4°
Schmelzwärme $S = 244{,}1$ cal. 67,3°
Verdampfungswärme $\lambda = 1414$ cal.

Nach S. 29 beträgt der Wert der Verdampfungswärme 1454,9 cal.

Der kritische Druck des Kohlenoxyds beträgt $\pi_0 = 37{,}5$ Atm., die kritische Temperatur $\vartheta_0 = 133°$.

Die Interpolationsformeln für den Dampfdruck sind:

$$\log p = -\frac{362{,}39}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}014569\,T + 5{,}166 \Big]_{67{,}3}^{84{,}6}$$

$$\log p = -\frac{528{,}65}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}042102\,T + 9{,}481 \Big]_{60{,}4}^{67{,}3}$$

Für den Druck in dem von Eucken gemessenen Schmelzpunkt ergeben sich, nach S. 25, zwei nicht ganz übereinstimmende Werte, nämlich:

$$p_{fl.} = 100{,}000 \text{ mm},$$
$$p_{fest} = 98{,}040 \text{ mm},$$

im Mittel $p = 99{,}020$ mm. Die durch diesen Unterschied bedingte Unsicherheit beeinflußt erst die dritte Stelle hinter dem Komma in der zu errechnenden Konstanten, kommt also gar nicht in Betracht.

Kohlenoxyd befindet sich bei der benutzten Temperatur im normalen Zustand, also kommt Gleichung 23 in Betracht.

$$(23)\quad \log p = -\frac{\lambda_0}{4{,}571\,T} + 3{,}5 \log T - \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T cdT + C.$$

λ_0 wird mit Hilfe des Integrals über die Molekularwärmen aus der Verdampfungswärme im Siedepunkt berechnet, wobei $C_p = {}^7/_2\ R = 6{,}95$ ist, doch ist im Gebiet des flüssigen Kohlenoxyds die Berthelotsche Korrektion für den Joule-Effekt unvollkommener Gase abzuziehen. Sie beträgt:

$$cdT = \frac{27}{32}\left(\frac{\vartheta_0}{T}\right)^2 . 1{,}985\ \frac{dp}{\pi_0}\vartheta_0.$$

Im Gebiet des flüssigen Kohlenoxyds beträgt die Druckzunahme 660,98 mm bei einer Temperaturzunahme von 14,28°, also beträgt die Druckzunahme pro Grad in Atmosphären:

$$\frac{660{,}98}{760 . 14{,}28}\ \frac{\text{Atm.}}{\text{Grad}} = 0{,}0609\ \frac{\text{Atm.}}{\text{Grad}}$$

Die mittlere Temperatur ist 74,44°. Daraus ergibt sich die mittlere Berthelotsche Korrektion zu:

$$1{,}213\ \frac{\text{cal}}{\text{Grad}}$$

Um diesen Betrag ist in dem betrachteten Gebiet C_p zu verkleinern.

Nach Gleichung 21 ist:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{7}{2}\ RT - \int_0^T cdT,$$

oder:

$$\lambda_0 = \lambda - \frac{7}{2}\ RT + \int_0^T cdT.$$

Es ergibt sich also:

$$\lambda_0 = 1454{,}9 - [6{,}95.81{,}58 - 1{,}213(81{,}58 - 67{,}3)] + \int_0^{81{,}58} c\,dT + S + u.$$

Der Wert für $\int_0^{81{,}58} c\,dT + S + u$ ist in der Tabelle von Hildegard Miething in der Rubrik $u - u_0$ enthalten, aber für $\frac{CO}{2}$ berechnet, so daß er für das Molekül zu verdoppeln ist Die Tabelle ist:

T	$u - u_0$	$\frac{A - A_0}{T}$
10	0,81	0,0270
20	10,31	0,1920
30	34,31	0,5180
40	70,26	0,8305
50	118,01	1,2855
60,4	184,698	1,7923
(+ Umw. W)	256,75	—
67,3	299,62	—
(+ Schmelzw)	411,67	2,26
70	430,92	2,50
77,9	—	—
83	525,38	3,56

Die Berechnung ergibt:

$\lambda_0 = 1454{,}9 - 567{,}0 + 17{,}3 + 1030 = 1935{,}2$ cal.

Dann ist, indem wir vom Schmelzpunkt ausgehen [T – 67,3]:

$$\frac{\lambda_0}{4{,}571\,T} = 6{,}291$$

$$3{,}5 \log T = 6{,}398$$

$$\log p_{\text{Atm.}} = -0{,}885.$$

Der Wert des Doppelintegrals ist aus obiger Tabelle unter der Rubrik $\frac{A - A_0}{T}$ zu entnehmen und auch zu ver-

doppeln. Er ist mit dem Faktor $\frac{1}{4{,}571}$ zu multiplizieren. Also wird:

$$-\frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{dT}{T^{20}}\int^T cdT = -0{,}989$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte in die Dampfdruckformel ergibt sich:

$$-0{,}885 = |-6{,}291| + 6{,}398 - 0{,}989| + C$$

oder

$$C = -0{,}003.$$

Amélie Langen fand C = — 0,039. Die Uebereinstimmung ist (übrigens zufällig) ausgezeichnet, da der Unterschied nur 0,036 Einheiten beträgt, während ein Unterschied von 0,1 Einheiten schon als gute Uebereinstimmung anzusehen ist.

Zusammenfassung.

1. Der Dampfdruck von Kohlenoxyd wurde nach der von Siemensschen Methode im Temperaturgebiet von 60,4° bis 84,6° absoluter Zählung experimentell bestimmt.

Dabei wurde ein Apparat zur Rührung abgepumpter Flüssigkeiten beschrieben.

2. Nach der Nernstschen Nährungsgleichung wurden Interpolationsformeln für den Dampfdruck von Kohlenoxyd für den festen Zustand vom Umwandlungspunkt bis zum Schmelzpunkt und für den fülssigen Zustand vom Schmelzpunkt bis etwas über den Siedepunkt hinaus aufgestellt.

3. Aus den Interpolatiotsformeln wurden thermische Daten für Kohlenoxyd berechnet.

4. Die wahre chemische Konstante im normalen Zustand von Kohlenoxyd wurde berechnet.

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Nernst im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt vom Oktober 1917 bis Juni 1919. Herrn Professor Dr. Nernst spreche ich hiermit meinen aufrichtigsten und verbindlichsten Dank aus für das fördernde Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Auch Herrn Dr. Eggert bin ich für seine Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Ich, Edith von Winning, wurde am 30. Mai 1892 in Bromberg geboren, als Tochter des damaligen Majors, späteren Obersten und Regimentskommandeur, Felix von Winning. Bis Ostern 1906 besuchte ich Privatschulen in Düsseldorf, Berlin-Steglitz und Berlin-Lichterfelde. Von Ostern 1906 bis Ostern 1908 war ich in der Kaiserin-Augusta-Stiftung in Potsdam. Von Ostern 1908 bis Ostern 1913 besuchte ich die Königilche Augusta-Schule zu Berlin und zwar von 1908—1909 die Selekta, von 1909—1912 die wissenschaftlichen Klassen des Oberlyzeums, von 1912—1913 die Seminarklasse des Oberlyzeums. Die wissenschaftliche Reifeprüfung des Oberlyzeums bestand ich Ostern 1912 unter Befreiung von der mündlichen Prüfung, die Lehramtsprüfung Ostern 1913. Seit Michaelis 1913 bin ich bei der Universität Berlin immatrikuliert. Ich hörte die Vorlesungen der Herren: Blasius, Cassirer, Dessoir, Eggert, Frobenius, Gabriel, Knoblauch, Knopp, Lampe, Marckwald, Meinecke, Neesen, Nernst, Planck, Reiche, Rothe, Rubens, F. J. Schmidt, Scholz, H. A. Schwarz, Thomas, Troeltzsch, Wagner, Warburg, Wehnelt, Wertheimer. Die Ergänzungsprüfung zum Oberrealschulabitur legte ich März 1917 an der Königlichen Elisabethschule zu Berlin ab. Ich bin evangelischer Konfession.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 26. Juli 1919.